

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2006/300343

International filing date: 13 January 2006 (13.01.2006)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2005-377954  
Filing date: 28 December 2005 (28.12.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2006 (10.03.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2 0 0 5 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number:

特 願 2 0 0 5 - 3 7 7 9 5 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 5 - 3 7 7 9 5 4

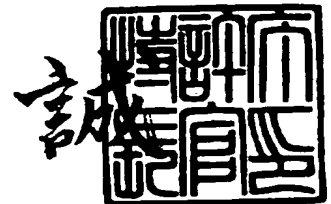
出 願 人  
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2 0 0 6 年 2 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2205070121  
【提出日】 平成17年12月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 4/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 村岡 芳幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 中嶋 琢也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 神月 きよみ  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 永山 雅敏  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100097445  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岩橋 文雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100109667  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 内藤 浩樹  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100109151  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 永野 大介  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2005- 7401  
    【出願日】 平成17年 1月14日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 011305  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0506409

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、前記正極と前記負極とに介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを有する非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質二次電池の定出力放電時の放電曲線が、満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域において、ステップ状の変曲点を2つ以上有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、前記正極と前記負極とに介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを有する非水電解質二次電池であって、

前記正極は、少なくとも2種類以上の平均放電電圧の異なるリチウム複合酸化物を混合して活物質として用い、平均放電電圧の最も低い正極活物質の容量が活物質全体の5%以上、20%以下となるように添加されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記正極活物質のうち平均放電電圧の最も低い活物質以外は $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (Mは3d遷移金属、 $0.9 \leq x \leq 0.98$ ) で表される組成物Aであり、最も平均放電電圧の低い正極活物質は $\text{LiMnO}_2$ であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記組成物Aのうち1つは $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.4$ ) もしくは、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.4$ ) であることを特徴とする、請求項3記載の非水電解質二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、大電流放電が可能で、高容量であり、さらにサイクル特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が得られるため、近年、移動体通信機器、携帯電子機器などのモバイル機器の主電源として利用されている。また近年、自動車搭載用や大型工具のDC化の要望に対して、大電流放電が可能で軽量、小型の非水電解質二次電池が要望されている。

【0003】

これらの要望に対して、非水電解質二次電池は内部の直流抵抗が大きいために、大電流放電を行った際にジュール発熱が増加し電池の温度が上昇する。一般的に非水電解質二次電池に用いられている電解液の非水溶媒は、約90℃を超えると沸騰もしくは分解する成分を含む。したがって、充放電中に電池温度が90℃を超えるようなサイクルを繰り返すと、急激に容量が低下する。

【0004】

電池の内部抵抗は、電池反応に係る反応抵抗と、電解液やセパレータに由来する抵抗と、集電抵抗とに分けられる。このうちの集電抵抗を低減するために、正極と負極と外装部品との接続部の構造を検討して電池の直流抵抗を低減し、電池のジュール発熱を抑制する取り組みが行われている（例えば、特許文献1）。また、電池表面に温度センサを設置し、電池表面温度が設定値以上になった際に、機器の作動を停止する制御を取り入れる提案もなされている（例えば、特許文献2）。また、平均放電電圧の領域が異なる2種類の正極活物質を用いることで、放電末期の急激な電圧低下を抑制する提案もなされている（例えば、特許文献3）。

【特許文献1】特開平11-233148号公報

【特許文献2】特開2004-179085号公報

【特許文献3】特開平9-180718号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電動工具のように定出力放電によって高出力を得ようとする機器では、放電末期に急速に電圧が低下した場合、 $W=IV$ の関係（ $W$ ：出力、 $I$ ：電流、 $V$ ：電圧）を成立させるために、放電率（放電電流）が大きくなる。放電末期の電圧は正極材料に起因するため、特許文献1のように直流抵抗を低減する試みは、この場合直接的な効果を示さない。さらに非水電解質二次電池には、電解液の他に、高温下で発熱を引き起こす材料として、例えば、放電末期の正極活物質などの材料が含まれている。すなわち、正極活物質を低い電位まで放電すると発生する反応熱が大きくなる。したがって、特許文献2における場合のように、制御設定温度を高く見積もった場合には、電池が過熱状態となる可能性があり、逆に制御設定温度を低く見積もった場合には、放電容量が極端に低下する。

【0006】

また、特許文献3に記載されているような正極活物質を用いた例では、電動工具のように大電流で放電する場合には以下の課題を生じる。すなわち、放電末期に正極電位の低下によって放電終了電圧に到達させたいにもかかわらず、実際には負極電位の上昇によって放電終了電圧に到達することになり、正極の放電電圧による電圧制御の効果が得られず放電末期に電池が過熱状態となるといった不具合が生じる。これを回避するためには、正極側の不可逆容量を負極側の不可逆容量よりも大きくする必要があるので、設計容量が低下する。

#### 【0007】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、特に、電動工具などの大電流放電が要求される用途において、放電末期の発熱を根本的に抑止しつつ、高容量化が可能な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

このような課題を解決するために、本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、正極と負極とに介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを有し、定出力放電時の放電曲線が、満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域に、ステップ状の変曲点が2つ以上有している。このような構成とすることにより、放電末期の電圧低下を緩やかにするとともに放電末期の電流増加も緩やかになり、大電流放電時の電池の急激な温度上昇を緩和された非水電解質二次電池を提供することができる。

#### 【0009】

また、本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、正極と負極とに介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを有し、正極は、少なくとも2種類以上の平均放電電圧の異なるリチウム複合酸化物を混合して活物質として用い、平均放電電圧の最も低い正極活物質の容量が活物質全体の5%以上、20%以下となるように添加されている。このような構成とすることにより、ステップ状の変曲点を有する放電曲線を実現して、放電末期の電圧低下を緩やかにするとともに放電末期の電流増加も緩やかになり、大電流放電時の電池の急激な温度上昇を緩和された非水電解質二次電池を提供することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によれば、放電末期の急激な温度上昇を回避することができるため、過熱がなく、安定した高容量な非水電解質二次電池を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

第1の発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、正極と負極とに介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを有する非水電解質二次電池であって、この非水電解質二次電池の定出力放電時の放電曲線が、満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域に、ステップ状の変曲点が2つ以上有している。このような構成とすることにより、放電末期の電圧低下を緩やかにするとともに放電末期の電流増加も緩やかになり、大電流放電時の電池の急激な温度上昇を緩和して、高容量化が可能な非水電解質二次電池を提供することができる。

#### 【0012】

第2の発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、正極と負極とに介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを有する非水電解質二次電池であって、正極は、少なくとも2種類以上の平均放電電圧の異なるリチウム複合酸化物を混合して活物質として用い、平均放電電圧の最も低い正極活物質の容量が活物質全体の5%以上、20%以下となるように添加されている。このような構成とすることにより、ステップ状の変曲点を有する放電曲線を実現して、放電末期の電圧低下を緩やかにするとともに放電末期の電流増加も緩やかになり、大電流放電時の電池の急激な温度上昇を緩和して、高容量化が可能な非水電解質二次電池を提供することができる。

#### 【0013】

第3の発明は、第2の発明において2種類以上の正極活物質の組み合わせとして、 $Li_xMO_2$  (Mは3d遷移金属、 $0.9 \leq x \leq 0.98$ ) で表される組成物Aと、 $LiMn$

O<sub>2</sub>とを用い、LiMnO<sub>2</sub>の重量比を活物質全体の2%以上、20%以下とした非水電解質二次電池である。このように平均放電電圧が低いLiMnO<sub>2</sub>を上記した組成物Aと組み合わせることにより、放電末期の電圧低下が最も緩やかになる。これによって放電末期の電流増加も最も緩やかになり、大電流放電時の電池の急激な温度上昇を緩和できる。

#### 【0014】

第4の発明は、第3の発明において組成物Aのうちの1つとして $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.3 \leq z \leq 0.4$ )もしくは、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.3 \leq z \leq 0.4$ )を用いた非水電解質二次電池である。このような構成ではさらに放電末期の放電電圧の低下が緩やかになるため、急激な電流上昇に伴う電池の発熱が緩和されるので好ましい。

#### 【0015】

##### (実施の形態)

図1は本発明の実施の形態による非水電解質二次電池の一例である円筒型電池の断面図である。この電池では、負極1と、正極2と、この両者に介在して直接接触を防ぐセパレータ3とを捲回して構成した電極体が電池缶4に収納されている。また非水溶媒を含む電解液(図示せず)が負極1、正極2、セパレータ3に含浸している。電池缶4の開口部は封口板5によって塞がれて、密閉型の電池が構成されている。

#### 【0016】

負極1は、集電体1Aと、集電体1A上に設けられ負極活物質を含む合剤層1Bと集電体1Aに接続されたリード1Cとを有する。合剤層1Bに含まれる活物質としては、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素材料、結晶質、非結晶質金属酸化物などが用いられる。炭素材料としては、コークスやガラス状炭素などの難黒鉛化性炭素材料、結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類などが挙げられる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、および活性炭などが挙げられる。中でも不可逆容量の少ないものを用いたほうが、本発明の趣旨に沿っているので好ましい。合剤層1Bは負極活物質と結着剤と溶媒とを混合して得られたペーストを集電体1A上に塗布し、乾燥することで得られる。必要に応じてカーボンブラックなどの導電剤をペーストに添加してもよい。また乾燥後に圧延してもよい。結着剤としては、通常この種の電池に用いられている公知の結着剤を用いることができる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴムなどが挙げられる。集電体1A、リード1Cは銅やニッケルなどの金属で構成することができる。

#### 【0017】

正極2は、集電体2Aと、集電体2A上に設けられ正極活物質を含む合剤層2Bと、集電体2Aに接続されたリード2Cとを有する。合剤層2Bは正極活物質と結着剤と溶媒とを混合して得られたペーストを集電体2A上に塗布し、乾燥することで得られる。必要に応じてカーボンブラックや黒鉛などの導電剤をペーストに添加してもよい。また乾燥後に圧延してもよい。結着剤としては、負極1と同様の材料を適用できる。集電体2A、リード2Cはアルミニウムやステンレス鋼、チタンなどの金属で構成することができる。なお、図1において、合剤層1B、2Bはそれぞれ集電体1A、2Aのそれぞれ片面に設けられているように図示されているが、両面に設けることが好ましい。

#### 【0018】

電解液は非水溶媒に電解質を溶解することで得られる。非水溶媒には、比較的誘電率が高く、負極1を構成する黒鉛により分解されにくいエチレンカーボネート(以下、ECと称す)、エチルメチルカーボネート(以下、EMCと称す)あるいはジメチルカーボネート(以下、DMCと称す)などを主溶媒として用いる。特に負極1に黒鉛材料を用いる場合、主溶媒としては、ECを用いることが好ましいが、ECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物を用いることも可能である。また、プロピレンカーボネート(以下、PC

と称す)は、黒鉛材料と反応性があるものの、主溶媒としてのECやECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物などに対して、その一部を第2成分溶媒で置換することによってより良好な特性が得られる。さらに、非水溶媒には低粘度溶媒を併用して、導電率を向上させて電流特性を改善し、リチウム金属との反応性を低下させて安全性を改善することが好ましい。

#### 【0019】

一方、電解質としては、非水溶媒に溶解し、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{C}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBr}$ などを使用できる。特に、電解質として $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。これらの電解質は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いることも可能である。

#### 【0020】

電池缶4の材質としては、鉄、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、チタンなどを使用できる。電池缶4には、電池の充放電に伴う電気化学的な非水電解液による腐食を防止するために、メッキなどが施されているもよい。

#### 【0021】

以上のように構成された非水電解質二次電池を作製する際には、まず、上述のようにして得られる帯状の負極1と帯状の正極2とを、例えば微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ3を介して積層した後、長手方向に多数回捲回して得られる渦巻型の電極体を作製する。次に、底部に絶縁板6が挿入されており、内側にニッケルメッキが施されている鉄製の電池缶4に、この電極体を収納する。そして負極1の集電をとるために、リード1Cの一端を電池缶4に溶接する。これにより、電池缶4は負極1と導通し、非水電解質二次電池の負極側端子となる。また、正極2の集電をとるために、リード2Cの一端を、電流遮断用薄板5Bを介して封口板5と電気的に接続する。電流遮断用薄板5Bは、電池内圧に応じて電流を遮断する。これにより、封口板5は正極2と導通し、非水電解液二次電池の正極側端子となる。

#### 【0022】

そして、電解質を非水溶媒に溶解させて調製した電解液を電池缶4の内部に注入した後、封口板5を電池缶4の開口部に挿入する。そして封止材を塗布した絶縁封口ガスケット5Aを介して電池缶4をかしめることにより、封口板5が固定された円筒型の非水電解質二次電池が作製される。

#### 【0023】

なお、この非水電解質二次電池は、上述のように電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置である電流遮断用薄板5Bが設けられているのが好ましい。

#### 【0024】

次に、合剤層2Bに含まれる正極活物質について述べる。この非水電解質二次電池の定出力放電時の放電曲線は、満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域に、ステップ状の変曲点を2つ以上有している。ここで、ステップ状の変曲点とは、2つの相の間で放電機構が切り替わる境界を示す点、あるいは放電末期で電圧降下の傾きが大きくなる点を意味する。

#### 【0025】

このような電池は、正極活物質を以下のように構成することで実現できる。すなわち、正極活物質は、少なくとも2種類以上の平均放電電圧の異なるリチウム複合酸化物を混合して得られる。そして平均放電電圧の最も低い正極活物質の容量が活物質全体の5%以上、20%以下となるように添加されている。このような構成とすることにより、ステップ状の変曲点を有する放電曲線を実現して、放電末期の電圧低下を緩やかにするとともに放電末期の電流増加も緩やかになり、大電流放電時の電池の急激な温度上昇を緩和して、高容量化が可能な非水電解質二次電池を提供することができる。以上のように作製された非



水電解質二次電池は電池内部温度をより正確に温度センサで確認できるため、充放電の制御が容易になって電池の長寿命化が可能となる。

#### 【0026】

このような活物質の組み合わせとして $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ と $\text{LiMnO}_2$ の組み合わせや $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ と $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の組み合わせなどが考えられる。ここで、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (Mは3d遷移金属)で表される組成物Aと、平均放電電圧が2V~3Vである $\text{LiMnO}_2$ とを組み合わせることにより、放電末期の電圧低下を最も緩やかにすることができ、電池の急激な温度上昇を最も緩和することができる。

#### 【0027】

さらに、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (Mは3d遷移金属)で表される組成物Aにおいて、 $0.9 \leq x \leq 0.98$ を満たすことが望ましい。xが0.9未満の場合には、正極の理論容量低下に追従して設計容量が著しく低下する。またxが0.98を超える場合には、正極の不可逆容量が低下して、負極電位の上昇によって放電終了電圧に到達することになり、正極の放電電圧による電圧制御の効果が得られず放電末期に電池が加熱される。

#### 【0028】

さらに、 $\text{LiMnO}_2$ の重量比は、活物質全体の2%以上、20%以下であることが望ましい。 $\text{LiMnO}_2$ の重量比が2%未満の場合には、 $\text{LiMnO}_2$ が不足するために、放電終了電圧である3.0V~2.5Vにおいて急激な電圧低下を緩和する効果が十分に得られず、その結果として放電末期に電池が発熱する。また、 $\text{LiMnO}_2$ の重量比が20%を超える場合には、 $\text{LiMnO}_2$ の増加に伴う放電平均電圧の低下が顕著になるため、十分なエネルギー密度が得られない。しかも定電力放電の場合、放電平均電圧の低下に伴い放電電流が増加し、これによって発生するジュール熱が増加して電池が加熱される。この好ましい添加量は平均放電電圧の最も低い活物質に $\text{LiMnO}_2$ 以外の材料を用いた場合も同様である。

#### 【0029】

さらに、組成物Aのうちの1つが $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.3 \leq z \leq 0.4$ )、または $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.15 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.04 \leq z \leq 0.17$ )であると、さらに放電末期の放電電圧の低下が緩やかになるため、急激な電流上昇に伴う電池の発熱が緩和されるので好ましい。

#### 【0030】

なお、本発明に係る非水電解質電池は、上述のように電解質として非水電解液を用いた非水電解質二次電池に限定されず、電解質としてゲル状の電解質を用いることも可能である。また、本発明に係る非水電解質二次電池では、円筒型、角型、コイン型、ボタン型など、その形状については特に限定されず、また、薄型、大型など、何れの大きさとしてもよい。

#### 【0031】

次に、本発明の実施の形態における非水電解質二次電池において、正極活物質の材料組成を変えた実施例について詳細に述べる。

#### 【0032】

##### (実施例1)

正極活物質として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ とを混合し、900℃で10時間焼成した組成物Aとなる $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ の粉末90重量部と、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{NiO}$ と $\text{MnO}_2$ とを混合し、900℃で10時間焼成した $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ の粉末10重量部と、導電剤としてアセチレンブラック2.5重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4重量部とを混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを集電体2Aである厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.1mm、幅52mm、長さ1800mmの正極2とした。

### 【0033】

負極活物質としては、メソフェーズ小球体を2800℃の高温で黒鉛化したもの（以下、メソフェーズ黒鉛と称す）を用いた。これに固形分として1重量%のスチレンブタジエンゴムエマルジョンと、固形分として1重量%のヒドロキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.1mm、幅57mm、長さ1860mmの負極とした。

### 【0034】

正極2にはアルミニウム製のリード2Cを、負極1には銅製のリード1Cをそれぞれ取り付け、厚さ0.025mm、幅60mm、長さ4000mmのポリエチレン製セパレータ3を介して渦巻状に捲回して電極体を構成し、これを直径26.0mm、高さ65mmの電池缶4に挿入した。電解液としては、ECとEMCとDMCとを10:10:80の体積比で混合した溶媒に1.25mol/dm<sup>3</sup>の濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解したものをを用いた。この電解液を電池缶4内に注入した電池内部の中心部に温度センサを設置して封口し、公称容量2.5Ahの電池を作製した。これを実施例1の電池とした。

### 【0035】

#### （実施例2）

実施例2では、正極活物質として、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とを混合して900℃で10時間焼成した組成物AとなるLi<sub>0.95</sub>CoO<sub>2</sub>の粉末90重量部と、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とNiOとAl<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とを混合して900℃で10時間焼成したLi<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.55</sub>Co<sub>0.30</sub>Al<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>とを用いた以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを実施例2の電池とした。

### 【0036】

#### （実施例3）

実施例3では、正極活物質として、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とを混合し900℃で10時間焼成した組成物AとなるLi<sub>0.95</sub>CoO<sub>2</sub>の粉末90重量部と、水酸化リチウム（LiOH・H<sub>2</sub>O）とマンガンナイト（γ-MnOOH）を99℃以上の温度で湿度17.05（kg-水蒸気/kg-乾燥空気）以上になるように水蒸気を飽和させた空気雰囲気中に3時間放置することによって得られたLiMnO<sub>2</sub>の粉末10重量部とを用いた以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを実施例3の電池とした。

### 【0037】

#### （実施例4～6）

実施例3の組成物Aを、それぞれLi<sub>0.85</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>0.90</sub>CoO<sub>2</sub>およびLi<sub>0.98</sub>CoO<sub>2</sub>としたこと以外は実施例3と同様の電池を作製し、これらを実施例4～6の電池とした。

### 【0038】

#### （実施例7～9）

実施例3において、組成物Aの重量部：LiMnO<sub>2</sub>の重量部を98:2、95:5、80:20としたこと以外は実施例3と同様の電池を作製し、これらを実施例7～9の電池とした。

### 【0039】

#### （実施例10、11）

実施例3において、組成物Aを、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とNiOとMnO<sub>2</sub>とを混合し900℃で10時間焼成したLi<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.35</sub>Mn<sub>0.35</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>2</sub>、およびLi<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.40</sub>Mn<sub>0.40</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub>としたこと以外は実施例3と同様の電池を作製し、これらを実施例10、11の電池とした。

### 【0040】

#### （実施例12、13）

実施例3において、組成物Aを、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とNiOとAl<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とを混合し900℃で10時間焼成したLi<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>、およびLi<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.55</sub>Co<sub>0.30</sub>Al<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>としたこと以外は

実施例3と同様の電池を作製し、これらを実施例12、13の電池とした。

【0041】

(比較例1)

実施例3において、正極活物質として、組成物Aである $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ のみを用いて実施例3と同様の電池を作製した。これを比較例1の電池とする。

【0042】

(比較例2)

実施例3において、正極活物質として $\text{LiMnO}_2$ のみを用いて実施例3と同様の電池を作製した。これを比較例2の電池とする。

【0043】

(比較例3)

実施例3において、組成物Aを $\text{LiCoO}_2$ として実施例3と同様の電池を作製した。これを比較例3の電池とする。

【0044】

上述した各電池の仕様と、以下の評価による評価結果を(表1)に示す。なお、(表1)には以下のようにして実施した電池特性の評価結果を合せて示している。

【0045】

【表1】

	組成物A組成	組成物B組成	組成物B 添加量 (重量部)	100 W 放電 容量 (%)	最高 到達 温度 (°C)	容量 維持 率 (%)	放電時 変曲 電圧 (V)
実施例1	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$	10	95	75	65	3.6
実施例2	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	10	95	73	67	3.3
実施例3	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	70	70	3.0
実施例4	$\text{Li}_{0.85}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	75	70	70	3.0
実施例5	$\text{Li}_{0.90}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	70	70	3.0
実施例6	$\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	70	70	3.0
実施例7	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	2	96	74	65	3.0
実施例8	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	5	96	72	65	3.0
実施例9	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	20	92	67	75	3.0
実施例10	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	65	75	3.0
実施例11	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	65	75	3.0
実施例12	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	65	75	3.0
実施例13	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	65	75	3.0
比較例1	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	—	0	95	90	10	—
比較例2	—	$\text{LiMnO}_2$	100	20	35	100	—
比較例3	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	90	10	—

【0046】

まず、ハイレート放電特性を評価した。20℃の温度環境において、2.6Aの定電流で4.2Vまで充電した後、終始電流を0.26Aとして定電圧充電を行った。20分の休止後に、2.0Vに達するまで0.52Aの定電流放電を行った。これを第1サイクルとする。続いて第1サイクルと同条件で充電した後、20分休止し、2.0Vに達するまで100Wの定出力放電を行った。これを第2サイクルとする。その際の第1サイクル放電容量に対する第2サイクル放電容量の比率と、第2サイクル放電終了後の最高到達温度を調べた。また第1サイクルの放電時における放電電圧の変曲電圧を調べた。一例として実施例1と比較例1との、放電に伴う放電電圧と温度の変化を示す。

【0047】

次に充放電サイクル特性を評価した。20℃の温度環境において、ハイレート放電特性の評価の第2サイクルと同条件の充放電を繰り返した。この1サイクルめに対する300サイクルめの放電容量比率を、容量維持率として調べた。

#### 【0048】

(表1)に示すように、組成物Aとして、平均放電電圧の高い $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ に、平均放電電圧の低い $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ 、または $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ である組成物Bを添加した実施例1、2の電池は、比較例1に対してハイレート放電末期の電池発熱が少なくかつ長寿命である。また、比較例2に対してハイレート放電容量が高くなった。

#### 【0049】

図2に示すように、比較例1の放電曲線は満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域において、ステップ状の変曲点11を1つだけ有する。変曲点11は $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ の放電が末期になり電圧降下の傾きが大きくなったために生じている。一方、実施例1の放電曲線は満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域において、ステップ状の変曲点を3つ有する。1つめの変曲点10Aは $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ の放電が末期になり電圧降下の傾きが大きくなったために生じている。2つめの変曲点10Bは放電機構が $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ の放電から $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ の放電に切り替わったことを示している。そして3つめの変曲点10Cは $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ の放電が末期になり電圧降下の傾きが大きくなったために生じている。なお、平均放電電圧の低い活物質の平均放電電圧や添加量と放電終止電圧との関係によっては、3つめの変曲点10Cは出現しない場合もある。このように放電曲線が満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域において、ステップ状の変曲点を2つ以上有することが好ましい。これにより図2に示すように放電末期における温度上昇が緩和される。

#### 【0050】

実施例3～13では、組成物Aとして、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ )、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.4$ )、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.04 \leq z \leq 0.17$ )を用い、これに平均放電電圧が2.5V～3.0Vと極めて低い $\text{LiMnO}_2$ を活物質全体の重量比が2%～20%となるよう添加している。これらの電池は、比較例1に対してさらにハイレート放電末期の電池発熱が少なくかつ長寿命であり、比較例2に対してもハイレート放電容量が大きくなった。中でも組成物Aとして $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.4$ )を用いた実施例10、11、および $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.04 \leq z \leq 0.17$ )を用いた実施例12、13はハイレート放電特性、充放電サイクル特性ともに優れている。

#### 【0051】

以上のように、本発明の実施の形態における非水電解質二次電池によれば、放電末期の電圧低下が緩やかになり、電流増加に伴う電池の急激な温度上昇を緩和することができる。しかしながら、比較例2は放電電圧が低すぎるために大電流放電に適さないと考えられる。また実施例4はLiの比率が低すぎて不可逆容量が過剰となるために容量が低下し、これによって必然的に放電率が上昇してハイレート放電特性がやや低下したものの考えられる。さらに、比較例3については、電池容量が負極電位の上昇によって放電終了電圧に達することになり、正極2の電位変化による電圧制御の効果が得られない。

#### 【0052】

なお本実施例では定電力放電する場合について説明したが、定電流放電する場合にも組成物Aを低電位まで放電することが避けられるため、組成物Aの放電末期における発熱を

抑制することができる。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の非水電解質二次電池によれば、ハイレート放電末期の電池発熱が抑制されるため、放電電流が大きく、かつ繰り返し充放電サイクルを行う電動工具用電源などに好適であるため産業上の有用性は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【0054】

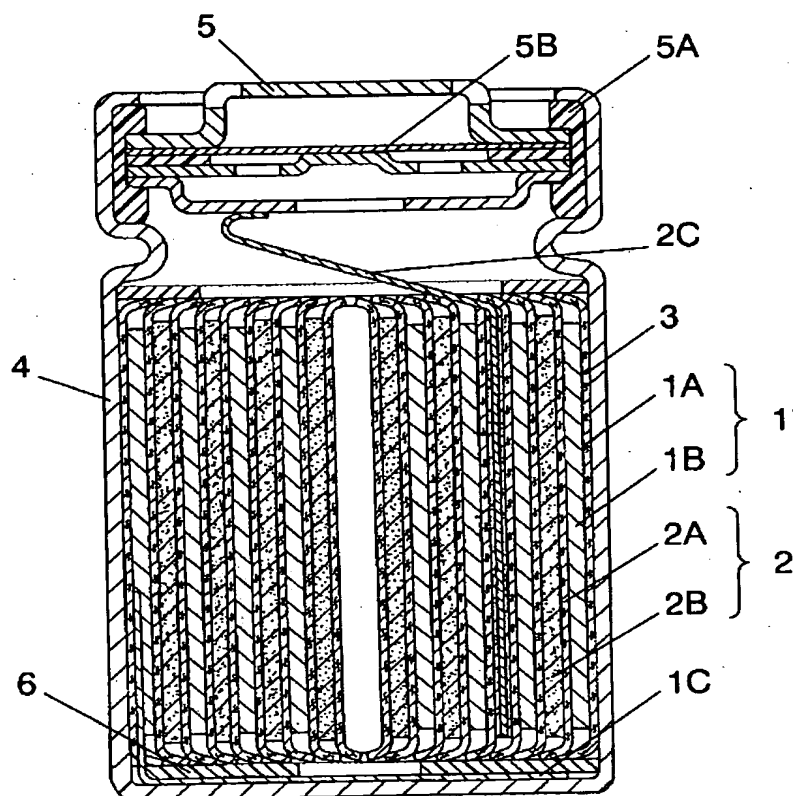
【図1】 本発明の実施の形態による非水電解質二次電池の断面図

【図2】 本発明の実施例と比較例の放電に伴う放電電圧と温度の変化を示す図

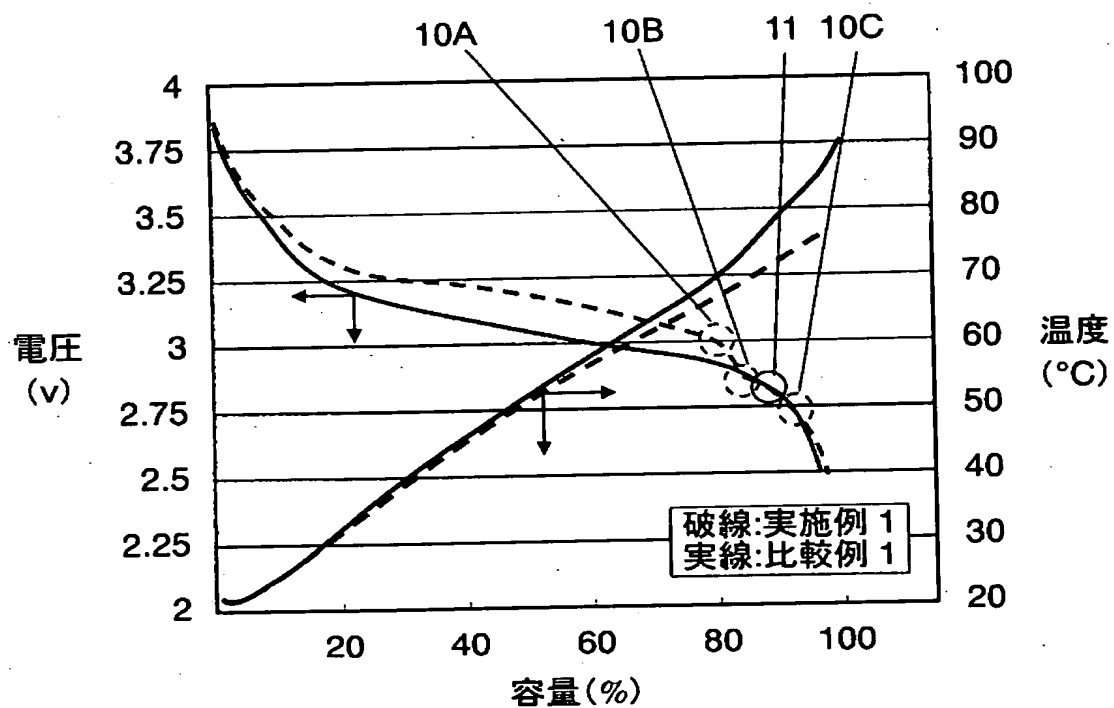
【符号の説明】

【0055】

- 1 負極
- 1 A 集電体
- 1 B 合剤層
- 1 C リード
- 2 正極
- 2 A 集電体
- 2 B 合剤層
- 2 C リード
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 封口板
- 5 A ガスケット
- 5 B 電流遮断用薄板
- 6 絶縁板
- 10 A, 10 B, 10 C, 11 変曲点



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】電動工具などの大電流放電が要求される用途において、放電末期の発熱を根本的に抑止しつつ、高容量化が可能な非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】リチウム複合酸化物を活物質とする正極と、負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液とを含み、活物質は、少なくとも2種類以上の平均放電電圧の異なるリチウム複合酸化物からなり、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (Mは3d遷移金属、 $0.9 \leq x \leq 0.98$ ) で表される組成物Aと、 $\text{LiMnO}_2$  とからなり、 $\text{LiMnO}_2$  の重量比が、活物質全体の2%～20%である。

【選択図】図2

出願人履歴

000005821

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社